

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-041685
(43)Date of publication of application : 13.02.1996

(51)Int.CI. C25D 11/22
C25D 11/22

(21)Application number : 06-177072 (71)Applicant : SHOWA ALUM CORP
(22)Date of filing : 28.07.1994 (72)Inventor : TERAMURA KAZUO
SATO KUNIO

(54) ELECTROLYTIC PIGMENTATION METHOD OF ALUMINUM MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an electrolytic pigmentation method of an aluminum material not only capable of attaining stable color tone, but short in black coloring time and capable of suppressing the effect of trace impurities contained in the aluminum material to prevent white stripe defect.

CONSTITUTION: In this electrolytic pigmentation method of the aluminum material by secondarily electrolyzing the anodic oxidation treated aluminum material in an electrolytic bath containing a metallic salt by impressing voltage, the electrolysis is executed by repeating energizing and the stoppage to intermittently electrolyze over plural stages and setting the treating voltage of the next stage stepwisely higher than the treating voltage of the pre-stage. It is preferable to increase the treating voltage stepwisely in the range of 10-50V and the number of the stages is preferably □6.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.03.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 12.01.1999

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-41685

(43)公開日 平成8年(1996)2月13日

(51)Int.Cl.^b
C 25 D 11/22

識別記号
303
C

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3 O.L (全4頁)

(21)出願番号	特願平6-177072	(71)出願人 000186843 昭和アルミニウム株式会社 大阪府堺市海山町6丁224番地
(22)出願日	平成6年(1994)7月28日	(72)発明者 寺村 和男 堺市海山町6丁224番地 昭和アルミニウム株式会社内
		(72)発明者 佐藤 久仁夫 堺市海山町6丁224番地 昭和アルミニウム株式会社内
		(74)代理人 弁理士 清水 久義 (外2名)

(54)【発明の名称】 アルミニウム材の電解着色方法

(57)【要約】

【目的】安定した色調を得られるのは勿論のこと、黒色着色時間が短く、しかもアルミニウム材中に含まれる微量不純物の影響を抑制し得て白筋不良を防止し得るアルミニウム材の電解着色方法を提供する。

【構成】陽極酸化処理を施したアルミニウム材に、金属塩を含む電解浴中で電圧を印加し二次電解処理するアルミニウム材の電解着色方法において、通電と停止を繰り返すことにより電解処理を複数段にわたって断続的に行うとともに、次段の処理電圧を前段の処理電圧よりも順次高く設定して電解処理する。望ましくは処理電圧を10~50Vの範囲で順次高くなるのが良く、また電解処理の段数を6段以内に設定するが良い。

【特許請求の範囲】

【請求項1】陽極酸化処理を施したアルミニウム材に、金属塩を含む電解浴中で電圧を印加し二次電解処理するアルミニウム材の電解着色方法において、通電と停止を繰り返すことにより電解処理を複数段にわたりて断続的に行うとともに、次段の処理電圧を前段の処理電圧よりも順次高く設定して電解処理することを特徴とするアルミニウム材の電解着色方法。

【請求項2】処理電圧を10～50Vの範囲で順次高くなる請求項1に記載のアルミニウム材の電解着色方法。

【請求項3】電解処理の段数を6段以内に設定する請求項1または2に記載のアルミニウム材の電解着色方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、着色アルミニウム材を提供するためのアルミニウム材の電解着色方法、即ちアルミニウム材を陽極酸化処理後、金属塩を含む電解浴中で二次電解処理し、アルミニウム材の表面に黒色等の特有の色調を生じさせる電解着色方法に関する。

【0002】なお、この明細書において、アルミニウムの語はその合金を含む意味で用いられる。

【0003】

【従来の技術】かかるアルミニウム材の電解着色方法としては、従来より、金属塩、ほう酸、アンモニウム塩を含む電解液中で交流電解を行う交流電解着色法（浅田法）や、金属塩やほう酸を含む電解液中でアルミニウム材を陰極として直流電解を行う直流電解着色法（住化法）が知られている。あるいはまた、特公昭57-32119号公報に開示されているように、金属塩を含む電解浴中において、極性が交互に反転し、周波数が10～200Hzで、正電流の通電時間 t_1 と負電流の通電時間 t_2 との比が $t_1/t_2 \leq 1/0$ で、かつ正の電流密度が0.3～0.7A/dm²で負の電流密度が0.5～0.8A/dm²である矩形波若しくはこれに近い波形のパルス電流が通電されるよう制御して電解する方法（コニコール法）が知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の交流電解着色法では、色調の安定性に欠けるという欠点があった。また、従来の直流電解着色法やコニコール法では、色調の安定性は良好であるものの、特に黒色を得るまで着色しようとすると着色時間が非常に長くなるとか、アルミニウム材中に含まれる微量不純物の影響を受けやすく白筋不良が発生するという欠点があった。

【0005】この発明は、上記のような欠点に鑑みてなされたものであって、安定した色調を得られるのは勿論のこと、黒色着色時間が短く、しかもアルミニウム材中に含まれる微量不純物の影響を抑制し得て白筋不良を防

止し得るアルミニウム材の電解着色方法の提供を目的とする。

【0006】

【課題を解決するため手段】上記目的を達成するためには、この発明は、陽極酸化処理を施したアルミニウム材に、金属塩を含む電解浴中で電圧を印加し二次電解処理するアルミニウム材の電解着色方法において、通電と停止を繰り返すことにより電解処理を断続的に行うとともに、次段の処理電圧を前段の処理電圧よりも順次高く設定して電解処理することを特徴とするアルミニウム材の電解着色方法を要旨とする。

【0007】電解着色処理前にアルミニウム材に施す陽極酸化処理の処理液、電解条件等は特に限定されないが、一般的には硫酸法による処理が行われる。

【0008】この発明の適用対象となる電解着色法は特に限定されることではなく、交流電解着色法でも良いし、直流電解着色法でも良いし、コニコール法でも良い。いずれの場合も、色調安定性、黒色着色までの処理時間の短縮、白筋不良の発生防止の各効果が認められる。しかし、特に、金属塩を含む電解浴中で正負を交互に繰り返す矩形波電圧を印加し二次電解処理を行う方法に適用するのが、上記効果がより有効に發揮されうる点で好ましい。

【0009】二次電解着色処理に用いる電解液は、所期する関係で選択したNi、Cu、Se、Sn等の金属塩を含む溶液であり、一般的にはさらにはほう酸を含む。黒色の色調を得るためにには、金属塩として一般にはNi塩が用いられる。

【0010】この発明において、電解処理を通電と停止を繰り返すことにより複数段にわたって断続的に行うとともに、次段の処理電圧を前段の処理電圧よりも順次高く設定して電解処理するのは次の理由による。すなわち、電解液に通電した場合、電流値は図2に示すように徐々に減衰する。これは、①バリヤー層の電気抵抗が徐々に大きくなること、②アルマイト孔中の電解析出物のための電気抵抗が大きくなること、により、結果的に陽極酸化皮膜の電気抵抗が大きくなることに起因する。このため、通電を継続して1段のみの処理を行った場合、電流は限りなく減少していくが、一旦通電を停止したのち再開すると、電流値は再び大きく立ち上がり（ピーク電流）、その後徐々に減衰していく。

【0011】一方、着色の進行およびアルミニウム材中の微量不純物による白筋不良の発生は電流量に依存し、総電流量ないしは平均電流量が多ければ着色は早く進行し、かつ白筋不良の発生がより効果的に防止される。

【0012】そこで、通電と停止を繰り返すことにより複数段にわたって断続的電解処理を行うことによって、処理の度にピーク電流を生じせるものとする。この場合、電圧値が常に一定ではピーク電流の値も徐々に低下して大きな電流量を確保できない。このため、次段

の処理電圧を前段の処理電圧よりも順次高く設定することにより、その都度生じるピーク電流値の低下を抑制し、結果として短時間で大きな電流量を確保するものである。

【0013】上記において、処理電圧は10～50Vの範囲で順次高く設定するのが好ましい。処理電圧が10V未満では、得られるピーク電流値が小さい値となり、短時間で大きな電流量を得ることができない恐れがある。一方、50Vを越えても効果が飽和し、得られる電流量はさほど変わらず、むしろエネルギーの無駄となる。特に好ましくは、12～20Vの範囲で順次高くするのが良い。

【0014】また、電解処理の段数は断続的に行う以上少なくとも2段は必要であるが、上限は6段以内とするのが望ましい。7段以上の処理では、電圧を高くしてももはや大きなピーク電流を得ることができない場合があり、やはりエネルギーの無駄となる。

【0015】また、1段あたりの通電時間（処理時間）は5～30秒に設定するのが良い。5秒未満では1回の処理により得られる電流量が少なくなる。30秒を越える処理を施しても、電流量が減少するため無駄となる。前段の処理から次段の処理までの時間（通電停止時間）は30秒以内に設定するのが良い。30秒を越えると、全体の着色処理時間が長くなる。

【0016】

【作用】電解処理を複数段にわたって断続的に行うとともに、次段の処理電圧を前段の処理電圧よりも順次高く設定して電解処理するから、各段の処理において高いピーク電流が発生する。その結果、通電時の総電流量ないしは平均電流量が大きくなり、着色の進行が速まるとともに、アルミニウム材中の微量不純物による白筋不良の発生が抑制される。

【0017】

【実施例】

（実施例1及び2）Al1100合金からなるアルミニウム材を複数枚用意した。そして、これらのアルミニウム材に、硫酸と硫酸アルミニウムの混合液を用いて、常法に従う陽極酸化処理を行った。アルミニウム材の表面に*

*生成された陽極酸化皮膜の厚さは9～12μmであった。

【0018】次に、図1に示す電解着色処理装置を用いて、電解着色処理を行った。図1において、（1）は上記のアルミニウム材、（2）は該アルミニウム材が浸漬された電解液であり、電解液として、硫酸ニッケル（NiSO₄・7H₂O、50g/リットル）とほう酸（H₃BO₃、30g/リットル）との混合液（合計10リットル、PH4.5、液温30±1°C）を用いた。

10 （3）はカーボン陽極板、（4）は整流器（35V-15A）、（5）は任意関数発生器であり、任意関数発生器（5）により発生した所定波形の電圧を整流器（4）を介してアルミニウム材（1）およびカーボン陽極板（3）に印加している。

【0019】上記の電解着色処理装置において、任意関数発生器（5）により正負電圧値の等しい周波数1Hzの矩形波電圧を発生させ、電解着色処理を行った。処理は、通電と停止を繰り返すことにより、複数段にわたって断続的に行った。各段における電圧値（正負電圧値の絶対値）、通電時間、前段から次段までの停止時間は表1のとおりに設定した。電解着色処理の合計時間は表1のとおりであった。また、実施例1の電圧波形と概略の電流波形を図2に示す。

【0020】こうして得られたアルミニウム材につき、色差計による色調測定を行った。その結果を表1に示す。なお、色差計は株式会社ミノルタ製のCR3000を用いた。また、表中、Lは明度を示し、aは青味を示し、aが+値では赤系統、-値では青緑色系統であり、bは黄味を示し、bが+値では黄、-値では青である。

30 【0021】（比較例1）上記実施例と同じアルミニウム材及び電解着色処理装置を用い、正負電圧値が±18Vで周波数1Hzの矩形波電圧を継続して10分印加することにより、第1段のみからなる電解着色処理を行った。得られたアルミニウム材につき、実施例と同一の色差計による色調測定を行った。その結果を表1に示す。

【0022】

【表1】

試験項目	通電电压、通電時間、停止時間												合計処理時間	色調値		
	1段目 14V 20秒	停 止 10秒	2段目 17V 20秒	停 止 10秒	3段目 20V 20秒	停 止 10秒	4段目 23V 240秒	停 止 -	5段目 -	停 止 -	6段目 -	L	a	b		
実施例1	14V 20秒	10秒	17V 20秒	10秒	20V 20秒	10秒	23V 240秒	-	-	-	-	5分	24.1	-0.01	0.02	
実施例2	10V 20秒	10秒	15V 20秒	10秒	18V 20秒	10秒	22V 20秒	10秒	26V 20秒	10秒	30V 170秒	4.5分	24.3	0.03	0.21	
比較例1	18V 10分	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18分	25.54	0.73	0.84	

上記表1の結果からわかるように、本発明によれば短い処理時間で黒色化が可能であることを確認し得た。またアルミニウム材の表面を目視観察したところ、本発明実施品は白筋不良が認められなかったのに対し、比較品では白筋不良が観察された。従って本発明によれば白筋不良をも抑制しうることを確認し得た。

【0023】

【発明の効果】この発明は、上述の次第で、陽極酸化処理を施したアルミニウム材に、金属塩を含む電解浴中で電圧を印加し二次電解処理するアルミニウム材の電解着色方法において、通電と停止を繰り返すことにより電解処理を複数段にわたって断続的に行うとともに、次段の処理電圧を前段の処理電圧よりも順次高く設定して電解処理することを特徴とするものであるから、着色の進行を速めることができ、処理時間短縮ひいては生産性の増*

* 大を図ることができる。かつまた、アルミニウム材中の微量不純物による白筋不良の発生を防止でき、短時間で濃厚な黒色色調を得ることができる。

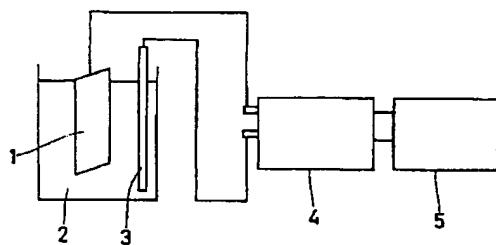
【0024】また、処理電圧を10~50Vの範囲で順次高くした場合や、電解処理の段数を6段以内に設定した場合には、エネルギーの無駄を生じることなく、効率的かつ確実に処理時間の短縮、白筋不良の発生防止を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】この発明の実施例で用いた電解着色処理装置の概略構成図である。

【図2】この発明の実施例において、試料No.1に対して印加した電圧波形と概略電流波形を時間との関係で示す図である。

【図1】



【図2】

